УДК 669.2.86

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

М.Г. Штуца, А.В. Кардаполов, В.Б. Филиппов, Н.А. Сысина

ОАО "Чепецкий механический завод", г. Глазов

Исследовано влияние различных факторов, действующих в процессе осаждения карбоната церия, на структуру диоксида церия, полученного их прокалкой при 500 и 1000 °С. Показана возможность получения диоксида церия с высокой удельной площадью поверхности, пригодного для использования в производстве катализаторов.

В настоящее время возрос спрос на диоксид церия, применяемый в качестве основного компонента "катализаторов тройного действия", используемых для дожигания отработанных газов двигателей внутреннего сгорания [1].

Основным требованиям к диоксиду церия, используемому для данного производства, является высокая удельная площадь поверхности и ее сохранение вплоть до 1000 °С. Определенное внимание уделяется так же гранулометрическому составу продуктов и морфологии частиц.

Перспективным методом получения диоксида церия с высокой удельной поверхностью является синтез карбоната церия с последующей его прокалкой [2, 3].

Данная работа посвящена оценке термоустойчивости диоксида церия с большой удельной поверхностью полученного путем осаждения его карбоната бикарбонатом и карбонатом аммония, а также изучению зависимости гранулометрического состава диоксида церия от условий осаждения карбонатов. Кроме того, изучалось влияние на удельную площадь поверхности диоксида церия времени агитации пульпы осадка карбоната и исследовалась морфология частиц полученных продуктов.

Экспериментальная часть

Синтез карбонатов церия проводили в термостатированном реакторе объемом пять литров, оборудованном мешалкой с регулируемой скоростью

Таблица 1. Зависимость величины удельной поверхности диоксида церия от условий осаждения карбонатов

№№ п.п.	Скорость вращения мешалки, об/мин	Осадитель и его концентрация	pH пульпы	T, °C	Время агитации пульпы, мин	Скорость фильтрации, $м^3/м^2$·час	Удельная поверхность, $м^2/г$	
							500 °C	1000 °C
1	800	1 M NH_4HCO_3	5,5	45	10	1,3	136,9	2,3
2					90	2,9	117,0	5,5
3	400	1 M NH_4HCO_3	5,5	45	10	0,4	111,3	2,4
4					90	3,3	59,2	3,0
5	800	1 M NH_4HCO_3	5,1	25	10	0,34	62,1	3,8
6					90	0,63	85,1	5,0
7	400	1 M NH_4HCO_3	5,1	25	10	0,42	100,2	4,2
8					90	1,27	–	4,3
9	800	1 M $(NH_4)_2CO_3$	5,4	45	10	0,2	62,6	1,5
10					90	2,2	66,2	2,0
11	400	1 M $(NH_4)_2CO_3$	5,4	45	10	0,3	74,4	3,0
12					90	1,1	67,8	2,0
13	800	0,5 M $(NH_4)_2CO_3$	5,4	45	10	1,1	130,0	2,4
14					90	2,2	120,8	3,1
15	400	0,5 M $(NH_4)_2CO_3$	5,4	45	10	0,2	109,9	1,9
16					90	6,1	110,4	2,3

вращения. В качестве исходного раствора использовали нитрат церия (III), в качестве осадителя – растворы карбоната и бикарбоната аммония. Дозирование растворов в реактор осуществляли перистальтическими насосами "MasterFlex" с точностью ±5 % мас.

Контроль pH осуществляли с помощью pH-метра "Orion 420M" с точностью измерения ± 0,05 ед.

Пульпу карбоната церия агитировали при той же скорости вращения мешалки, что и в процессе осаждения в течение 10...90 мин. Осадок фильтровали и дважды промывали водой при Т:Ж = 1:5 с промежуточной фильтрацией. Полученный продукт сушили при 70 °C, а затем прокаливали при 500 и 1000 °C.

Содержание церия в растворе определяли комплексонометрически. Анализ удельной площади поверхности проводили на приборе ASAP 2100 по методу БЭТ низкотемпературной адсорбцией азота, а гранулометрический состав – седиментационным методом на приборе SediGraph 5100 фирмы MicroMeritics. Для определения морфологии частиц использовали растровый электронный микроскоп РЭМ-100У.

Обсуждение результатов

Данные, отражающие зависимость удельной площади поверхности от условий проведения процесса осаждения карбонатов (скорости вращения лопастей мешалки, природы осадителя, pH среды, температуры и времени агитации пульпы) и температуры прокалки диоксида церия, представлены в табл. 1.

В табл. 2 приведены результаты измерения гранулометрического состава диоксида церия, полученного прокалкой карбонатов при 500 °C.

Гранулометрический состав диоксида церия, прокаленного при 1000 °C, в таблице не приводится, поскольку практически не отличается от прокаленного при 500 °C.

Известно [4], что время старения осадка карбоната антибатно влияет на величину удельной площади поверхности полученного из него диоксида церия. Однако в условиях проведения экспериментов – агитации пульпы в интервале до полутора часов данная зависимость отсутствует.

Таблица 2. Гранулометрический состав порошка диоксида церия

№№ п.п.	Среднечисловой диаметр, мкм	Распределение частиц по размерам, мкм, % мас.				
		>20	10...20	5...10	1...5	<1
1	6,20	0,1	13,0	52,1	28,8	6,0
2	3,63	0,0	6,2	28,5	52,3	13,0
3	9,94	2,7	44,8	35,5	10,4	4,6
4	6,01	0,0	18,0	42,3	33,4	6,3
5	8,29	1,8	30,3	45,2	18,3	4,4
6	2,35	0,1	2,7	16,1	65,1	16,0
7	5,68	0,9	11,3	46,4	36,3	5,1
8	7,83	4,9	29,6	38,6	24,1	2,8
9	7,4	0,2	27,9	42,4	22,1	7,4
10	2,63	0,0	3,4	19,1	59,2	18,3
11	8,63	8,4	35,8	19,2	18,1	18,5
12	6,42	2,3	28,7	28,4	30,6	10,0
13	5,13	1,2	12,6	37,7	44,0	4,5
14	4,21	0,6	12,2	30,6	43,7	12,9
15	8,14	0,3	31,6	43,1	20,1	4,9
16	4,39	0,0	6,7	35,7	50,2	7,4

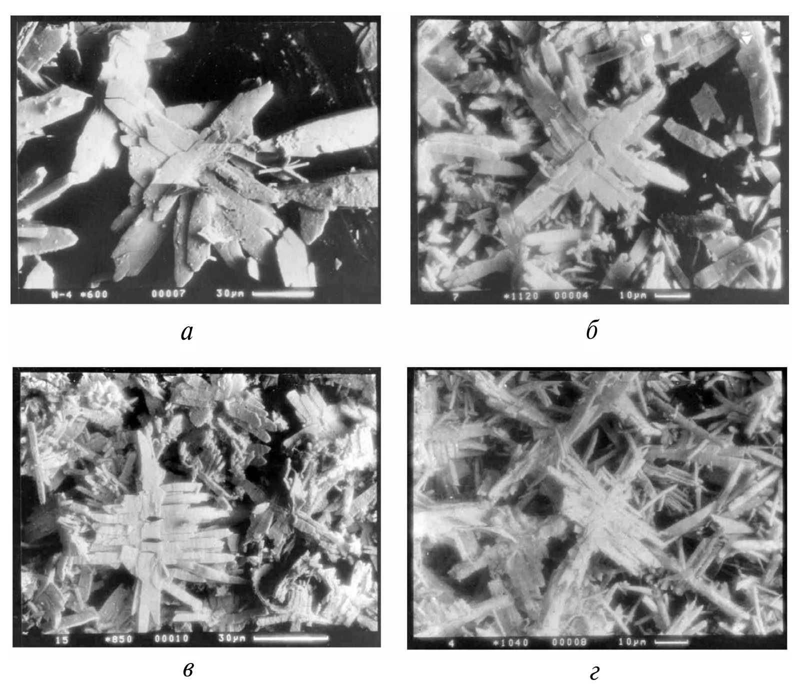


Рисунок. Микрофотографии частиц карбоната церия: А – карбонат церия, оп. 2; В – диоксид церия (500 °С), оп. 2; С – диоксид церия (1000 °С), оп. 2; D – диоксид церия (500 °С), оп. 14

Как правило, термоустойчивость выше у продуктов, полученных из карбонатов после полуторачасовой агитации пульпы, для них сохраняется более высокая удельная площадь поверхности. Важным технологическим преимуществом данных продуктов также является повышенная скорость фильтрации карбонатов.

Как видно из таблиц 1 и 2, несмотря на то, что скорость вращения лопастей мешалки не оказывает существенного влияния на величину удельной площади поверхности диоксида церия, имеется зависимость гранулометрического состава от скорости вращения мешалки и времени агитации пульпы. Продукт получается мельче при более высокой скорости вращения лопастей мешалки (800 об/мин) и при большем времени агитации пульпы карбонатов (1,5 ч).

Важным технологическим показателем диоксида церия, предназначенного для получения катализаторов, является его гранулометрический состав. При этом предпочтение отдается продуктам с узким распределением частиц по размерам. По данным табл. 2, продукт, полученный из карбонатов после полуторачасовой агитации пульпы, обладает достаточно узким распределением, при этом в большинстве случаев 80...90 % частиц имеют размеры от 2 до 20 мкм.

Микрофотографии частиц полученных продуктов представлены на рисунке, из которого видно, что продукты состоят из дендритных частиц, форма которых незначительно различается для карбонатов и диоксида церия, полученных в различных условиях и прокаленных при разных температурах.

Проведенные эксперименты показали, что наибольшую термическую устойчивость имеют образцы диоксида церия, полученные из карбонатов, осажденных бикарбонатом аммония и состаренных в течение полутора часов. Для них удельная площадь поверхности в полтора-два раза выше, чем у аналогичных продуктов, полученных с использованием в качестве осадителя карбоната аммония. Возможно, этот факт объясняется повышенным гидролизом, вызванным природой осадителя.

Максимальное значение удельной площади поверхности диоксида церия, полученного выше описанным методом и прокаленного при 1000 °С находится на уровне 5 $м^2$/г. Это позволяет сделать заключение о возможности использования данного метода для получения диоксида церия, пригодного для производства катализаторов.

Выводы

1. Установлено, что диоксид церия, полученный из карбоната церия, обладает высокой удельной площадью поверхности и пригоден в качестве катализатора.
2. Установлено, что при температуре 1000 °С диоксид церия сохраняет высокую удельную площадь поверхности и каталитические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trovarelli A., Boaro M., Rocchini E., De Leitenburg C., Dolcetti G. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts // Journal of Alloys and Compounds. – 2001. – № 323–324. – P. 584–591.
2. Крылова А.Ф., Нефедова Н.В., Агеева И.В., Михайличенко А.И. Церийсодержащие оксидные катализаторы окисления СО // В сб.: Химия и химическая технология неорганических веществ. – М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1996. – С. 39–42.
3. Проценко Т.В., Михайличенко А.И., Нефедова Н.В., Петров А.Ю. Получение высокодисперсного диоксида церия // Химическая промышленность. – 1999. – № 10. – С. 21–26.
4. Проценко Т.В., Михайличенко А.И., Нефедова Н.В., Каратеева Е.Ю. Синтез оксида церия (IV) с развитой удельной поверхностью карбонатным методом // Химическая технология. – 2000. – № 5. – С. 16–20.

УДК 666.1.022.8